

目 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 3 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 0 6 5 8 2 1
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 1 - 0 6 5 8 2 1]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

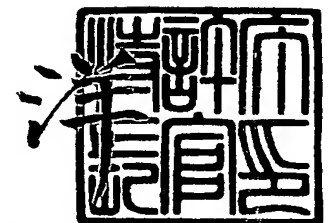
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 9 月 1 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JK00151
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/053

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社先端
エレクトロニクス研究所内

【氏名】 安藤 節夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社先端
エレクトロニクス研究所内

【氏名】 遠藤 実

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社熊谷
磁材工場内

【氏名】 中村 勉

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社熊谷
磁材工場内

【氏名】 福士 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000005083
【氏名又は名称】 日立金属株式会社
【代表者】 本多 義弘

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-206810
【出願日】 平成12年 7月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解銅めっき液及びそれを用いためっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有し、pH=10.0 超 13.5 以下に調整された電解銅めっき液により被めっき体の表面に電解銅めっき膜を被覆することを特徴とするめっき方法。

【請求項 2】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有し、pH=10.0 超 13.5 以下に調整された電解銅めっき液により希土類永久磁石体の表面に電解銅めっき膜を被覆し、その上に Ni, Ni-Cu 合金, Ni-Sn 合金, Ni-Zn 合金, Sn-Pb 合金, Sn, Pb, Zn, Zn-Fe 合金, Zn-Sn 合金, Co, Cd, Au, Pd, Ag のいずれかのめっき膜を被覆することを特徴とするめっき方法。

【請求項 3】 希土類永久磁石体が $R_2T_{14}B$ 金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種であり、T は Fe、又は Fe 及び Co である) を主相とする R-T-B 系永久磁石体である請求項 2 に記載のめっき方法。

【請求項 4】 電解銅めっき膜の上にさらにニッケルめっき膜を被覆する請求項 2 又は 3 に記載のめっき方法。

【請求項 5】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有し、pH=10.0 超 13.5 以下に調整された電解銅めっき液によりプリント配線基板表面に電解銅めっき膜を被覆することを特徴とするめっき方法。

【請求項 6】 硫酸銅を 20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を 30～250g/リットル含有し、pH=10.0 超 13.5 以下に調整されたことを特徴とする電解銅めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、膜厚の均一な電解銅めっき膜を被覆できるとともにシアンを含有しない (環境に優しい) 電解銅めっき液、及びそれを用いた電解銅めっき方法に関し、特に前記電解銅めっき液を用いた希土類永久磁石並びにプリント配線基板のめ

つき方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

R₂Fe₁₄B 金属間化合物を主相とする R-Fe-B 系永久磁石体（R は Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種である）に実用に耐える耐食性を付与する従来の表面処理技術として、①無電解ニッケルーリンめっき膜を第一層に、電解銅めっき膜を第二層に、電解ニッケルーリンめっき膜を第三層に被覆したものが特開平 8-3763 号公報に記載されている。又、②電解銅めっき膜を第一層に、電解ニッケルめっき膜を第二層に被覆したものが特開昭 60-54406 号公報に記載されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

①は第一層が無電解ニッケルーリンめっき膜なので電解ニッケルめっき膜より付きまわり性に優れるが、素地（R-T-B 系永久磁石体）との密着性に劣るという問題がある。さらに無電解めっき液は電解めっき液より不安定で自己分解し易いという問題がある。②は第一層のめっき液として電解青化銅（シアン化銅）めっき液を用いるので素地との密着性及び付き回り性に優れるが、猛毒のシアンを多量に含むため工業生産上の安全性の確保、めっき液管理及び排水規制等に対する細心の配慮を要し、非常に使い勝手が悪いという問題がある。

R-T-B 系永久磁石用の電解銅めっき液として、青化銅めっき液の他に、ピロリン酸銅めっき液、硫酸銅めっき液あるいはホウフッ化銅めっき液が従来より知られている。本発明者らは第一層の電解銅めっきの被覆に際し、これら従来の電解銅めっき液をそれぞれ使用したが、いずれの場合も素地の溶出あるいは置換反応が起こり良好な密着性及び高い熱減磁抵抗性を得られなかった。詳細は後述する。

従って本発明が解決しようとする課題は、密着性に優れ、膜厚の均一な電解銅めっき膜を被覆できるとともにシアンを含有しない（環境に優しい）電解銅めっき液、及びそれを用いためっき方法を提供することである。

又、前記電解銅めっき液を用いることにより耐食性及び磁力劣化を小さく抑え

た希土類永久磁石のめっき方法を提供することである。

又、前記電解銅めっき液を用いることにより高アスペクト比のスルーホールに対しても密着性に富み、均一な膜厚の電解銅めっき膜を被覆できるプリント配線基板のめっき方法を提供することである。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明のめっき方法は、硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有し、pH=10.0超13.5以下に調整された電解銅めっき液により被めっき体の表面に電解銅めっき膜を被覆することを特徴とする。

【0 0 0 5】

又、本発明のめっき方法は、硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有し、pH=10.0超13.5以下に調整された電解銅めっき液により希土類永久磁石体の表面に電解銅めっき膜を被覆し、その上にNi, Ni-Cu合金, Ni-Sn合金, Ni-Zn合金, Sn-Pb合金, Sn, Pb, Zn, Zn-Fe合金, Zn-Sn合金, Co, Cd, Au, Pd, Agのいずれかのめっき膜を被覆することを特徴とする。

特に前記希土類永久磁石体が $R_2T_{14}B$ 金属間化合物（RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、TはFe、又はFe及びCoである）を主相とするR-T-B系永久磁石体である場合に耐食性を顕著に高められ、かつ熱減磁率を大きく低減することができる。実用性の点から、前記希土類永久磁石体の上に電解銅めっき膜を被覆し、さらにその上にニッケルめっき膜を被覆したものが特に有用である。

【0 0 0 6】

又、本発明のめっき方法は、硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有し、pH=10.0超13.5以下に調整された電解銅めっき液によりプリント配線基板表面に電解銅めっき膜を被覆することを特徴とする。

本発明により得られるプリント配線基板は、高アスペクト比のスルーホールに対しても高い均一電着性の銅めっきが被覆されており、ピンクリングの発生が抑

えられたものである。

【0 0 0 7】

又、本発明の電解銅めっき液は硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有し、 $\text{pH}=10.0$ 超13.5以下に調整されたものであり、シアンを含有しないので安全性が高く、環境保全上非常に好ましい。

【0 0 0 8】

本発明のめっき方法を最小薄肉部分の厚みが3 mm以下という薄肉形状のR－T－B系永久磁石体に適用すれば、高い耐食性及び良好な熱減磁抵抗性を有するR－T－B系永久磁石を得ることができる。良好な熱減磁抵抗性とは本発明のめっき方法を適用し、所定の膜厚の電解銅めっき膜を被膜してなる例えばパーミアンス係数(P_c) 2以上の形状の試料を大気中で $85^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間加熱後室温に戻したときの不可逆減磁率が5 %以下、より好ましくは3 %以下、特に好ましくは1.5 %以下のものをいう。具体的には、例えば外径：2.3～4.0mm、内径：1.0～2.0mm及び長さ：2.0～6.0mmの中空円筒状R－T－B系永久磁石（携帯電話の振動モータ用（ペジャ用）に有用である。又例えば、縦：2.0～6.0mm、横：2.0～6.0mm、及び異方性付与方向が厚み方向であり厚み：0.4～2.5mmの長方形（正方形）板状のR－T－B系永久磁石（CD又はDVD等のピックアップ装置用）に有用である。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

本発明のめっき方法を適用して作製した希土類永久磁石の良好な耐食性及び高い熱減磁抵抗性は、希土類永久磁石体表面に対し、アルカリ性硫酸銅めっき浴中で第一層の電解銅めっき膜を被覆し、第二層（表面層）にニッケルめっき膜を被覆することにより得られる。又プリント配線基板表面に被覆された電解銅めっき膜が密着性に富み、均一な膜厚で被覆されるとともにピンクリングが抑制されるという効果は、被めっき体のプリント配線基板素地に対し、アルカリ性硫酸銅めっき浴中で電解銅めっき膜を被覆することにより得られる。第一層（電解銅めっき膜）の役割は(1)素地との良好な密着性、(2)磁力劣化抑制、(3)希土類永久磁石体又はプリント配線基板素地への良好な付き回り性である。(1)は無電解銅め

つき法よりも電解銅めつき法が一般的に優れている。ところで素地を電解銅めつき液中に浸漬した際、希土類永久磁石体成分がめつき液中に溶出し、めつき液中の金属イオンと置換反応を起こす結果、密着力が低下する。これを防止するには電解銅めつき液をアルカリ性にするのが有効である。又、素地と電解銅めつき膜との熱膨張係数差が大きくなると密着力が低下するので第一層は柔らかい方が密着力を高めるために有利である。(2)の磁力劣化対策は希土類永久磁石体成分が電解銅めつき液中に溶出しなければめつきによる磁力劣化を抑制できるという考えから(1)と同様にアルカリ性の電解銅めつき液がよいと判断した。(3)は従来の常識では電解銅めつき法より無電解銅めつき法が有利と思われていたが、本発明者等の鋭意検討の結果錯体タイプのアルカリ性電解銅めつき液を用いることにより従来の無電解銅めつき法による銅めつき膜と同等以上の被膜性能を有する電解銅めつき膜を得ることができた。本発明の電解銅めつき液は硫酸銅及びエチレンジアミン四酢酸（以後、EDTAと略す。）をそれぞれ所定量含有するPH=10超のアルカリ性を呈する点で従来の電解銅めつき用硫酸銅酸性めつき液（pH<4）と異なっている。

本発明の電解銅めつき液に含有される硫酸銅濃度は20～150g/リットル（以後g/Lと略す。）が好ましく、40～100g/Lがより好ましい。硫酸銅濃度が20 g/Lより低いとめつき速度が極端に低下し所望の膜厚の電解銅めつき膜を得るのに多大の工数を要し、工業生産効率が大きく低下し、150g/Lより高い場合は何らメリットは無く余剰の硫酸銅が無駄である。

EDTA濃度は30～250g/Lが好ましく、50～200g/Lがより好ましい。EDTA濃度が30 g/Lより低いと建浴後に銅スライムが徐々に発生し、電解銅めつき液の安定性を損ねるだけでなく被めつき体への銅スライム付着等により素地との密着性低下を招く原因になる。またEDTA濃度が250g/Lより高い場合は何らメリットは無く余剰のEDTAが無駄である。なおEDTA以外のアミノカルボン酸誘導体、例えばNTA、DTPAあるいはGLDA等の錯化剤が使用できることは言うまでもない。

電解銅めつき液のpHは10.0超13.5以下が好ましく、10.5～13.0がより好ましく、11.0～12.5が特に好ましい。pHが10.0以下ではざらついた電解銅めつき膜になり密着力が低下し、pHが13.5超では電解銅めつき膜表面に水酸化物が形成

される傾向が顕著になり、素地と電解銅めっき膜との密着性低下を招く原因になる。

電解銅めっきの電流密度は $0.1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \text{ A/dm}^2$ がより好ましい。電流密度が 0.1 A/dm^2 より小さい場合は銅めっき速度が遅くなり所定の電解銅めっき膜厚を得るのに多大のめっき時間を要する他に析出不良による密着性不良を招く。又電流密度が 1.5 A/dm^2 より大きいと電流効率の低下によりめっきヤケが発生したり、付き回り性が低下する。

電解銅めっき浴の温度は $10 \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。電解銅めっき浴の温度が 10°C より低いとざらついた銅めっき膜が得られ、素地との密着力が低下する。又EDTA溶解度低下に伴う結晶が析出し、銅めっき浴組成が変化する原因となる。又電解銅めっき浴の温度が 70°C より高いと炭酸塩の生成が加速されpH低下が顕著になるとともに電解銅めっき液の蒸発が激しくなりめっき液の管理が困難になる。なお被めっき体の処理量が多い等でpH調整が頻繁になる場合はpH緩衝剤を適量添加してもよい。又本発明の電解銅めっき液を用いて得られる電解銅めっき膜は通常光沢を有するが、さらに光沢度を増したい場合は所定量の光沢剤を、又平滑度を増したい場合は所定量のレベラー剤を適宜添加しても何ら差し支えない。

良好な耐食性、高い磁気特性及び良好な熱減磁抵抗性を具備する希土類永久磁石、あるいは高アスペクト比のスルーホールに対しても密着性に富むとともに高い均一電着性を有する電解銅めっき膜を被覆したプリント配線基板を得るには、それら素地に被覆する電解銅めっき膜の平均膜厚を $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ とするのが好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ とするのがより好ましい。平均膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では被覆効果が得られず、 $20 \mu\text{m}$ 超では被覆効果が飽和する他、希土類永久磁石の場合は磁気ギャップが大きくなり所定の磁石応用製品に組み込んだときの出力低下が無視できなくなる。

【 0 0 1 0 】

希土類永久磁石の第二層（表面層）に要求される機能は主に硬さである。即ち、柔らかい電解銅めっき膜は表面層には適さないので高硬度が得られるニッケルめっき膜を表面層に使用するのが好ましい。ニッケルめっき膜は公知の電解めっ

き法及び／又は無電解めっき法により被覆することができる。

本発明に好適な電解ニッケルめっき液として、所定量の硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を含有するものがよい。硫酸ニッケルの濃度は150～350g/Lが好ましく、200～300g/Lがより好ましい。硫酸ニッケル濃度が150g/Lより少ないと電解ニッケルめっき速度が極端に低下し所望の膜厚を得るのに多大の工数がかかる。硫酸ニッケル濃度が350g/Lより多い場合は何らメリットは無く余剰の硫酸ニッケルが無駄である。

塩化ニッケルの濃度は20～150g/Lが好ましく、30～100g/Lがより好ましい。塩化ニッケルの濃度が20g/Lより少ないとアノードの溶解が阻害され、めっき電圧が高くなり電流効率が低下する。塩化ニッケルの濃度が150g/Lより多いと電解ニッケルめっき膜の内部応力が大きくなり密着性が低下する。

ホウ酸の濃度は10～70g/Lが好ましく、25～50g/Lがより好ましい。ホウ酸の濃度が10g/Lより少ないとpH緩衝作用が弱くなり、電解ニッケルめっき液のpH変動が激しくなりめっき液管理が煩雑になる。又ホウ酸の濃度が70g/Lより多い場合は何らメリットは無く余剰のホウ酸が無駄である。

電解ニッケルめっき液のpHは2.5～5が好ましく、3.5～4.5がより好ましい。pHが2.5より低いと脆い電解Niめっき膜になり、pHが5より高いと水酸化ニッケルの沈殿が発生し電解ニッケルめっき液の安定性が損なわれる。

電解ニッケルめっき浴の温度は35～60℃が好ましく、40～55℃がより好ましい。前記浴温が35℃より低いあるいは60℃より高いとき粗いニッケルめっき膜になり、耐食性の劣化を招く。

電流密度は0.1～1.5A/dm²が好ましく、0.2～1.0A/dm²が好ましい。電流密度が0.1/dm²より小さいと電解ニッケルめっき速度が遅くなり所定の膜厚を得るのに多大のめっき時間がかかるだけでなく、析出不良による密着性不良を招く。又電流密度が1.5A/dm²より大きいとめっきヤケが発生したり、付き回り性が低下する。

又必要に応じて前記電解銅めっきの場合と同様に光沢剤、レベラー剤等をそれぞれ所定量添加しても何ら差し支えない。

良好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために、R-T-B系永久磁石体に

被覆される前記ニッケルめっきの平均膜厚を $0.5\sim 20\mu\text{m}$ にすることが好ましく、 $2\sim 10\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。平均膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 未満ではニッケルめっき膜の被覆効果が得られず、 $20\mu\text{m}$ 超では被覆効果が飽和する。

【0 0 1 1】

本発明のめっき方法を適用する希土類永久磁石体がR-T-B系焼結磁石体である場合の組成限定理由を以下に説明する。以下、単に%と記してあるのは重量%を意味する。

R-T-B系焼結磁石体は主要成分のRとBとTとの総計を100%として、R : $27\sim 34\%$ 、B : $0.5\sim 2\%$ 、残部Tからなり、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 金属間化合物を主相とするものである。又、前記R-T-B系焼結磁石体の総重量を100%としたとき、不可避的不純物成分として 0.6% 以下、より好ましくは 0.3% 以下、特に好ましくは 0.2% 未満の酸素の含有が許容され、 0.2% 以下、より好ましくは 0.1% 以下の炭素の含有が許容され、 0.08% 以下の窒素の含有が許容され、 0.02% 以下の水素の含有が許容され、 0.2% 以下、より好ましくは 0.05% 以下、特に好ましくは 0.02% 以下のCaの含有が許容される。

Rとして(Nd, Dy)又はDy又はPr又は(Dy, Pr)又は(Nd, Dy, Pr)が実用上選択される。R量は $27\sim 34\%$ が好ましい。Rが 27% 未満では固有保磁力*iHc*が大きく低下し、 34% を超えると残留磁束密度*Br*が大きく低下する。

B量は $0.5\sim 2\%$ が好ましい。B量が 0.5% 未満では実用に耐える*iHc*が得られず、 2% 超では*Br*が大きく低下する。より好ましいB量は $0.8\sim 1.5\%$ である。

磁気特性を改善するために、Nb, Al, Co, Ga及びCuの少なくとも1種を適量含有することが好ましい。Nbの含有量は $0.1\sim 2\%$ とされる。Nbの添加により焼結過程でNbのホウ化物が生成し、結晶粒の異常粒成長が抑制される。Nb含有量が 0.1% 未満では添加効果を得られず、 2% 超ではNbのホウ化物の生成量が多くなり*Br*が大きく低下する。Alを $0.02\sim 2\%$ 含有すると保磁力及び耐酸化性が向上するが、Al含有量が 0.02% 未満では添加効果を得られず、 2% 超では*Br*が大きく低下する。Co含有量は $0.3\sim 5\%$ とされる。Co含有量が 0.3% 未満ではキュリー点及び耐食性を向上する効果を得られず、 5% 超ではB

r及びiHcが大きく低下する。Ga含有量は0.01～0.5%とされる。Ga含有量が0.01%未満ではiHcの向上効果を得られず、0.5%超ではBrの低下が顕著になる。Cu含有量は0.01～1%とされる。Cuの微量添加はiHcの向上をもたらすが、Cu含有量が1%を超えると添加効果は飽和し、Cu含有量が0.01%未満では添加効果を得られない。

【0012】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、それら実施例により本発明が限定されるものではない。

(実施例1)

主要成分組成が重量%でNd：25.0%、Pr：5.0%、Dy：1.5%、B：1.0%、Co：0.5%、Ga：0.1%、Cu：0.1%及び残部Fe：66.8%であり、縦10mm×横70mm×厚み6mmの長方形板状の厚み方向に異方性を有するR-T-B系焼結磁石体（被めっき体）を用い、図1のめっきプロセスに従い、電解銅めっき膜及び電解ニッケル膜を被覆したR-T-B系永久磁石を作製した。以下にめっきプロセスを説明する。

まず前記被めっき体を脱脂剤（商品名：ニュートラクリーン）により30℃で1分間脱脂する処理を行い、次いで水洗した。次に室温の希硝酸浴中に2分間浸漬する酸処理を行い、次いで水洗することにより被めっき体表面を清浄化した。酸処理用には希硝酸以外に希硫酸、希硫酸の塩、希塩酸、希塩酸の塩及び希硝酸の塩のいずれかあるいは希硝酸を含めた前記化合物のうちの2種以上を用いてもよい。それらのうち、均一なエッチングを行える希硝酸液が特に好ましい。前記酸処理浴の酸濃度は酸処理浴の全重量に対し0.1～5%にするのが好ましく、0.5～3%にするのがより好ましい。酸濃度が0.1%より低いと被めっき体表面の清浄化が不十分になり、5%より高いとエッチング過剰によりR-T-B系永久磁石体の磁力劣化が顕著になる。次に電解銅めっき浴組成が硫酸銅：20g/L及びEDTA・2Na：30g/Lであり、pH=10.6、めっき浴温：70℃、電流密度：1.5A/dm²の条件としたアルカリ性硫酸銅めっき浴中に被めっき体を浸漬し、平均膜厚10μmの電解銅めっき膜を被膜し、次いで水洗した。次に硫酸ニッケル350g/L、塩化ニッケル20g/L、ホウ酸10g/L及び光沢剤（奥野製薬製、商品名：ニッケライナー1を10

mL/L及びニッケライナー 2 を 1 mL/L) を添加し、pH 2.5, 浴温35℃及び電流密度0.1A/dm²の条件とした電解ニッケルめっき浴中に前記電解銅めっき品を浸漬し平均膜厚 8 μmの電解ニッケルめっき膜を被覆した。次いで水洗及び乾燥し、本発明による R-T-B系永久磁石を得た。この R-T-B系永久磁石の室温における磁気特性はBr=1.35 T (13.5kG)、iHc=1193.7kA/m (15.0kOe) 及び最大エネルギー積(BH)_{max}=343.9kJ/m³ (43.2MG0e) であった。

前記 R-T-B系永久磁石の素地とめっき膜との密着性の評価をピールテストにより行った。まず、電解銅めっき膜及び電解ニッケルめっき膜を被覆した前記 R-T-B系永久磁石の表面に縦 4 mm×横50mmの長形状にカッターナイフで溝を切込み、溝(切込み)部が素地に達するようにした。次に前記溝部により囲まれた長方形部分の長辺方向に沿ってめっき膜を剥離するのに要する力(密着力)をフォースゲージで測定した。この要領で合計20個のめっき品について密着力を測定し、それら測定値の平均値を求め密着力とした。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。

次に、前記縦10mm×横70mm×厚み 6 mmの焼結磁石体からパーミアンス係数 2 に形成した磁石体を切出し、この切出した磁石体に対し前記と同様にして電解銅めっき膜(平均膜厚10μm)及び電解ニッケルめっき膜(平均膜厚 8 μm)を被覆し、熱減磁率測定用試料とした。次に室温において総磁束量(Φ₁)が飽和する条件で試料を着磁後、Φ₁を測定した。次いで試料を大気中で85℃×2時間加熱後室温まで冷却し、総磁束量(Φ₂)を測定した。次いで、Φ₁及びΦ₂から、下記式により熱減磁率(熱減磁抵抗性)を求めた。室温まで冷却した試料の外観は健全であった。

$$\text{熱減磁率} = [(\Phi_1 - \Phi_2) / \Phi_1] \times 100 (\%)$$

Φ₁ : 室温において着磁後測定した総磁束量

Φ₂ : 室温において着磁後、大気中で85℃×2時間加熱し、次いで室温まで冷却後測定した総磁束量

又前記めっき品における磁石体と電解銅めっき膜との界面は密着性に富んでおり、電解銅めっき膜の付き回り性は良好であった。これらの結果をまとめて表 1 に示す。

又着磁前の前記熱減磁率測定用試料の表面から電解ニッケルめっき膜をエッチングにより除去し、次いで露呈した電解銅めっき膜表面から R - T - B 系磁石体まで貫通しているピンホールの有無をフェロキシル試験法 (JIS H 8617) により測定した。その結果ピンホール数は 0 (個/cm²) であった。

【 0 0 1 3 】

【表 1】

項 目	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第一層めっき膜	硫酸銅(g/L)	20	←	←	←	←	150	←	←
	EDTA・2Na(g/L)	30	←	←	←	←	250	←	←
	pH	10.6	←	←	←	←	13.5	←	←
	液温(°C)	70	←	←	←	←	10	←	←
	電流密度(A/dm ²)	1.5	←	←	←	←	0.1	←	←
第二層めっき膜	硫酸ニッケル(g/L)	350	←	←	←	←	150	←	←
	塩化ニッケル(g/L)	20	←	←	←	←	150	←	←
	酢酸(g/L)	10	←	←	←	←	70	←	←
	pH	2.5	←	←	←	←	5.0	←	←
	液温(°C)	35	←	←	←	←	60	←	←
無電解ニッケルめっき膜	電流密度(A/dm ²)	0.1	←	←	←	←	1.5	←	←
	無電解ニッケル(ニボジュール)	←	8 μm	←	←	8 μm	←	8 μm	←
	無電解ニッケル(ニボジュール)	←	←	8 μm	←	8 μm	←	←	8 μm
	素材との密着力(N/cm)	1.96	1.90	1.88	2.16	1.98	1.76	1.80	1.82
	付き回り性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
熱減磁率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	毒物指定成分含有有無	無	無	無	無	無	無	無	無

【0014】

(実施例 2)

実施例 1 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 80℃ の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：ニボジュール）中に 60 分間浸漬し、次いで水

洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は $0\ (\text{個}/\text{cm}^2)$ であった。

(実施例 3)

実施例 1 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 90°C の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：トップニコロン F153）中に 60 分間浸漬し、次いで水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は $0\ (\text{個}/\text{cm}^2)$ であった。

(実施例 4)

表 1 に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件とした以外は実施例 1 と同様にして、実施例 1 の R-T-B 系焼結磁石体の表面に順次電解銅めっき膜（平均膜厚 $10\ \mu\text{m}$ ）及び電解ニッケルめっき膜（平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ ）を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製し、評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は $0\ (\text{個}/\text{cm}^2)$ であった。

(実施例 5)

実施例 4 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを 80°C の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：ニボジュール）中に 60 分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 4 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から

発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様に
して測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は 0 (個/cm²) であった
。

(実施例 6)

実施例 4 における電解銅めっきを被覆後水洗したものを、90℃の無電解ニッケ
ルめっき液（奥野製薬製、商品名：トップニコロンF153）中に60分間浸漬後、水
洗及び乾燥し、平均膜厚 8 μm の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R
- T - B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 4 と同様にして評価した結果を表
1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との
界面から発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1
と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は 0 (個/cm²)
であった。

(実施例 7)

表 1 に示す電解銅めっき条件及び電解ニッケルめっき条件とした以外は実施例
1 と同様にして R - T - B 系焼結磁石体の表面に順次電解銅めっき膜（平均膜厚
10 μm）及び電解ニッケルめっき膜（平均膜厚 8 μm）を被覆した本発明の R -
T - B 系永久磁石を作製し、評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のも
のの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。室温まで
冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっ
き膜を貫通するピンホール数は 0 (個/cm²) であった。

(実施例 8)

実施例 7 における電解銅めっき膜を被覆後水洗したものを 80℃の無電解ニッケ
ルめっき液（奥野製薬製、商品名：ニボジュール）中に60分間浸漬後、水洗及び
乾燥し、平均膜厚 8 μm の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R - T -
B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 7 と同様にして評価した結果を表 1 に示
す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面か
ら発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様
にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は 0 (個/cm²) であっ
た。

(実施例 9)

実施例 7 における電解銅めっき膜を被覆後水洗したものを 90℃ の無電解ニッケルめっき液（奥野製薬製、商品名：トップニコロン F153）中に 60 分間浸漬後、水洗及び乾燥し、平均膜厚 8 μ m の無電解ニッケルめっき膜を被覆した本発明の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 7 と同様にして評価した結果を表 1 に示す。又ピールテスト後のものの剥離はいずれも素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。室温まで冷却した試料の外観は健全であり、又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は 0（個/cm²）であった。

【 0 0 1 5 】

(比較例 1)

実施例 1 における酸処理し、次いで水洗した R-T-B 系永久磁石体を、浴組成が硫酸銅：220g/L、硫酸：50g/L、塩素イオン：70mg/L 及び光沢剤（荏原エーゼラト製、商品名：キューボード H A）：適量であり、浴温 25℃、pH=0.5 及び電流密度 0.4A/dm² の酸性硫酸銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 10 μ m の銅めっき膜を被覆した。次いで、浴組成が硫酸ニッケル：250g/L、塩化ニッケル：40g/L、ホウ酸：30g/L 及びサッカリン（1 次光沢剤）：1.5g/L であり、pH=4.0、浴温 47℃ 及び電流密度 0.4A/dm² のワット浴により平均膜厚 8 μ m の電解ニッケル膜を被覆し、次いで水洗及び乾燥を行い比較例の R-T-B 系永久磁石を作製した。以降は実施例 1 と同様にして評価した結果を表 2 に示す。又実施例 1 と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は 39（個/cm²）であり、このピンホール数を反映して耐食性及び熱減磁率が悪かった。

(比較例 2)

実施例 1 における酸処理し、次いで水洗した R-T-B 系永久磁石体を、浴組成がピロリン酸銅：380g/L、ピロリン酸：100g/L、アンモニア水：3 mL/L 及び光沢剤（奥野製薬製、商品名：ピロトップ P C）：1 mL/L であり、浴温 55℃、pH=9.0、及び電流密度 0.4A/dm² のピロリン酸銅浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚 10 μ m の電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例 1 と同様にしてワット浴により平均膜厚 8 μ m の電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例の R

ーTーB系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。又実施例1と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は19 (個/cm²) であり、このピンホール数を反映して耐食性及び熱減磁率が悪かった。

(比較例3)

実施例1における酸処理し、次いで水洗したRーTーB系永久磁石体を、浴組成がハウフッ化銅:350g/L及びハウフッ酸20g/Lであり、浴温35℃、pH=0.5、及び電流密度0.4A/dm²のハウフッ化銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚10μmの電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚8μmの電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のRーTーB系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。又実施例1と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は40 (個/cm²) であり、このピンホール数を反映して耐食性及び熱減磁率が悪かった。

(比較例4)

実施例1における酸処理し、次いで水洗したRーTーB系永久磁石体を、浴組成がシアン化第一銅:55g/L、シアン化ナトリウム:80g/L、遊離シアン化ナトリウム:19g/L、ロッシェル塩:55g/L及び水酸化カリウム:11g/Lであり、浴温60℃、pH=12.5、及び電流密度0.4A/dm²のシアン化銅めっき浴中に所定時間浸漬後、水洗し、平均膜厚10μmの電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚8μmの電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のRーTーB系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。又実施例1と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫通するピンホール数は0 (個/cm²) であった。

(比較例5)

実施例1における酸処理し、次いで水洗したRーTーB系永久磁石体を、pH=12.3の無電解銅めっき浴(使用した無電解銅めっき液はメルテックス(株)製の商品名:メルプレートCU-5100。)中に浸漬し、平均膜厚10μmの無電解銅めっき膜を被覆した。次いで、比較例1と同様にしてワット浴により平均膜厚8μmの電解ニッケルめっき膜を被覆した比較例のRーTーB系永久磁石を作製し、評価した結果を表2に示す。又実施例1と同様にして測定した電解銅めっき膜を貫

通するピンホール数は0 (個/cm²) であった。

【0016】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
第一層めっき膜	酸性硫酸銅 電解ニッケル (ワット浴)	ピロリン酸銅 電解ニッケル (ワット浴)	めっき化銅 電解ニッケル (ワット浴)	メッキ化銅 電解ニッケル (ワット浴)	無電解銅 電解ニッケル (ワット浴)
第二層めっき膜					
素材との密着力(N/cm)	0.20	0.39	0.34	1.47	0.49
付き回り性	不良	不良	不良	良好	良好
熱減磁率 (%)	13.5	8.0	7.5	0	0
毒物指定成分含有有無	無	無	無	有(77%)	無

【0017】

表1、2より、上記実施例のものはいずれも比較例1～5に比べて素地と銅めっき膜との密着力が高く、かつ銅めっき膜の付き回り性も良好であることがわかる。又、熱減磁率は上記実施例のものはいずれも0%であり良好であったが、比較例1～3のものは熱減磁率が7.5～13.5%であり磁気特性の耐熱性に乏しいことがわかる。比較例4及び5の熱減磁率は良好であったが、比較例4の電解銅め

っき液はシアンを含有し、安全性及び対環境性の点で問題を有している。又比較例 5 は無電解銅めっきによるものであり、本発明の対象外である。

【0018】

(実施例10)

主要成分組成が重量%でNd:25.0%、Pr:5.0%、Dy:1.5%、B:1.0%、Co:0.5%、Ga:0.1%、Cu:0.1%及び残部Fe:66.8%であり、外径2.5mm×内径1.2mm×軸方向長さ5.0mmの径2極異方性を有するR-T-B系焼結磁石体(被めっき体)に対し、電解銅めっきにおける電流密度を0.2~0.7A/dm²、及び電解銅めっき時間を80分間とした以外は実施例4と同様にして平均膜厚約8μmの電解銅めっき膜を被覆した。以降は電解ニッケルめっき時間を変えた以外は実施例4と同様にして平均膜厚5μmの電解ニッケル膜を被覆した。こうして作製した携帯電話に搭載される振動モータ用R-T-B系永久磁石の電解銅めっき膜の付き回り性は良好であった。次いでめっき膜の密着力を測定し、得られた密着力と電解銅めっき時の電流密度との相関の一例を図2に示す。

図2より、電解銅めっき時の電流密度が0.2~0.7A/dm²のときに0.5N/cm以上のめっき膜の密着力が得られ、電流密度が0.3~0.7A/dm²のときに1.0N/cm超のめっき膜の密着力が得られることがわかる。

電流密度が0.2~0.7A/dm²で電解銅めっきしてなる各振動モータ用R-T-B系永久磁石はいずれもピールテスト後の剥離が素地と電解銅めっき膜との界面から発生していた。又実施例1と同様にして測定したそれらR-T-B系永久磁石の電解銅めっき膜を貫通するピンホール数はいずれも0(個/cm²)であり、熱減磁率は0%であった。

【0019】

(実施例11)

電解銅めっき時の電流密度を0.45A/dm²とし、電解銅めっき時間を0分、5分、10分、20分、40分、60分、70分、80分、90分とした以外は実施例10と同様にして電解銅めっき膜及び電解ニッケルめっき膜(平均膜厚5μm)を被覆してなる各振動モータ用R-T-B系永久磁石を作製した。電解銅めっき膜の平均膜厚は電解銅めっき時間にほぼ比例し、電解銅めっき時間が20分で3μm、40分で5μm

m、80分で $8\mu\text{m}$ であった。得られた電解銅めっき膜及び電解ニッケルめっき膜（平均膜厚 $5\mu\text{m}$ ）を被覆してなる各振動モータ用R-T-B系永久磁石を大気中で $85^{\circ}\text{C}\times 2$ 時間加熱後室温まで冷却し、熱減磁率を測定した。得られた熱減磁率（%）と電解銅めっき時間（分）との相関の一例を図3中のプロット（■）で示す。

次に前記電解銅めっき処理のみをそれぞれ5～90分間行い、所定厚みの電解銅めっき膜のみを被覆した各試料をサンプリングし、次いで大気中で $85^{\circ}\text{C}\times 2$ 時間加熱後室温まで冷却し、熱減磁率を測定した。得られた熱減磁率（%）と電解銅めっき時間（分）との相関の一例を図3中のプロット（▲）で示す。又前記所定厚みの電解銅めっき膜のみを被覆した各試料の表面からR-T-B系磁石体まで貫通しているピンホールの有無をフェロキシル試験法（JIS H 8617）により測定した。結果を図3中のプロット（●）で示す。これら図3の検討から、R-T-B系永久磁石体の表面に順次電解銅めっき膜及び電解ニッケルめっき膜を被覆する場合は、電解銅めっき膜の平均膜厚を $8\mu\text{m}$ 以上とすれば、電解銅めっき膜を貫通し、素地に到達するピンホール数が0になり、同時に熱減磁率が0%になり、耐食性が顕著に向上することがわかった。

前記R-T-B系永久磁石のうち、電解銅めっき時間が90分で平均膜厚 $9\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜及び平均膜厚 $5\mu\text{m}$ の電解ニッケルめっき膜を被覆してなるもの外径側中央部の断面組織の模式図を図4（a）に、内径側中央部の断面組織の模式図を図4（b）に示す。図4（a）、（b）より、電解銅めっき膜は外径側及び内径側部分がともにほぼ同じ膜厚で被覆されており、付き回り性が良好なことがわかる。第2層のワット浴による電解ニッケルめっき膜は内径側の膜厚が外径側の膜厚の1/5程度であったが実用に耐える膜厚を有していた。

【0020】

（実施例12）

めっき触媒入りエポキシ樹脂絶縁基板（日立化成工業（株）製、商品名：ACL-141N）の回路となる箇所以外にめっきレジストを形成した基板（被めっき体）に対し、実施例4と同様の条件で電解銅めっき膜（平均膜厚 $10\mu\text{m}$ ）を被覆したプリント配線基板を作製した。この配線基板に設けた高アスペクト比のスルーホ

ールについてもスルーホール入口付近に銅めっきが異常に厚くつくことはなく高い均一電着性の銅めっき膜が被覆されていた。又スルーホール中にピンクリングは全く発生していなかった。

【0021】

上記実施例では電解銅めっき膜の上に電解ニッケルめっき膜又は無電解ニッケルめっき膜を被覆した場合を記載したが、本発明はこれに限定されない。例えば、電解銅めっき膜の上に、Ni-Cu合金、Ni-Sn合金、Ni-Zn合金、Sn-Pb合金、Sn、Pb、Zn、Zn-Fe合金、Zn-Sn合金、Co、Cd、Au、Pd、Agのいずれかの単層めっき膜又はそれらの多層めっき膜を被覆することにより、良好な耐食性及び熱減磁抵抗性を得ることができる。これら単層めっき膜又は多層めっき膜は平均の総膜厚で0.5~20 μ mとすることが良好な耐食性及び高い磁気特性を具備するために好ましい。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、膜厚の均一な電解銅めっき膜を被覆できるとともにシアンを含有しない（環境に優しい）電解銅めっき液、及びそれを用いためっき方法を提供することができる。

又、前記電解銅めっき液を用いてなる耐食性及び磁力劣化を小さく抑えた希土類永久磁石のめっき方法を提供することができる。

又、前記電解銅めっき液を用いてなる高アスペクト比のスルーホールに対しても高い均一電着性を有する銅めっき膜を被覆できるめっき方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のめっき方法のプロセスを示す図である。

【図2】

本発明のめっき方法に係わる電解銅めっき工程における電流密度とめっき膜の密着力との相関の一例を示す図である。

【図3】

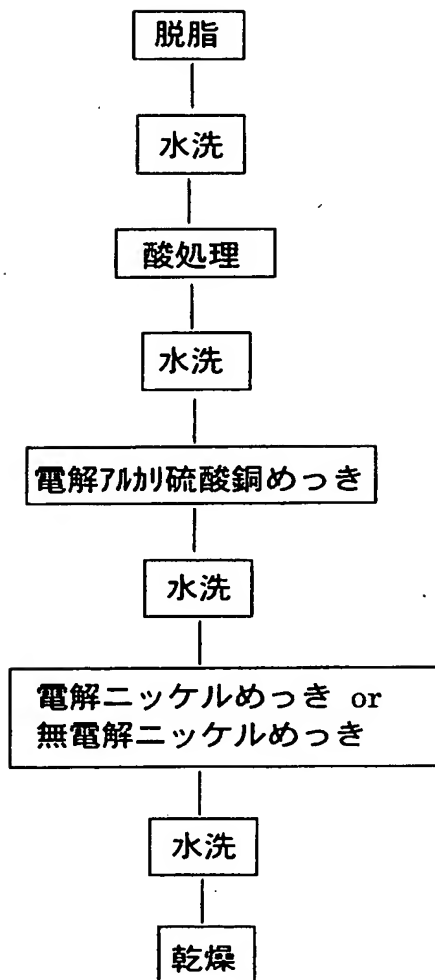
本発明のめっき方法に係わる電解銅めっき工程における電解銅めっき時間と希土類永久磁石の熱減磁率及びめっき膜を貫通するピンホール数との相関の一例を示す図である。

【図 4】

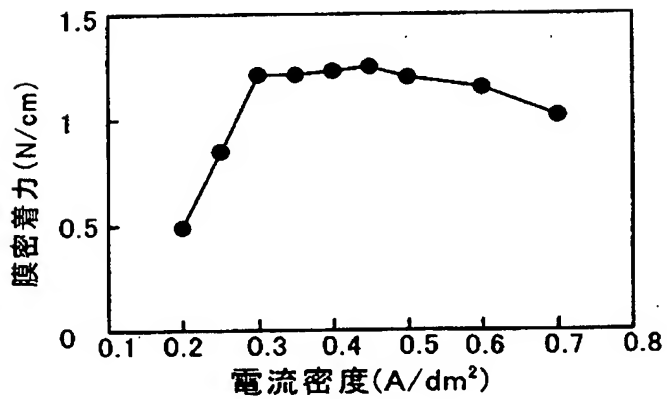
本発明のめっき方法により作製した希土類永久磁石における外周側部分のめっき組織断面を示す模式図（a）、内周側部分のめっき組織断面を示す模式図（b）を示す。

【書類名】 図面

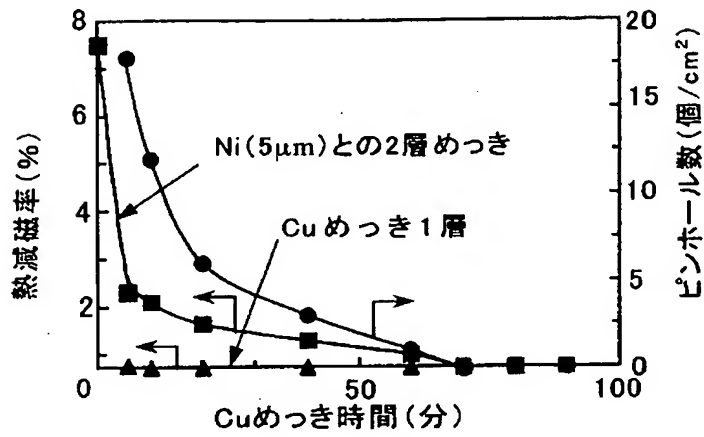
【図 1】



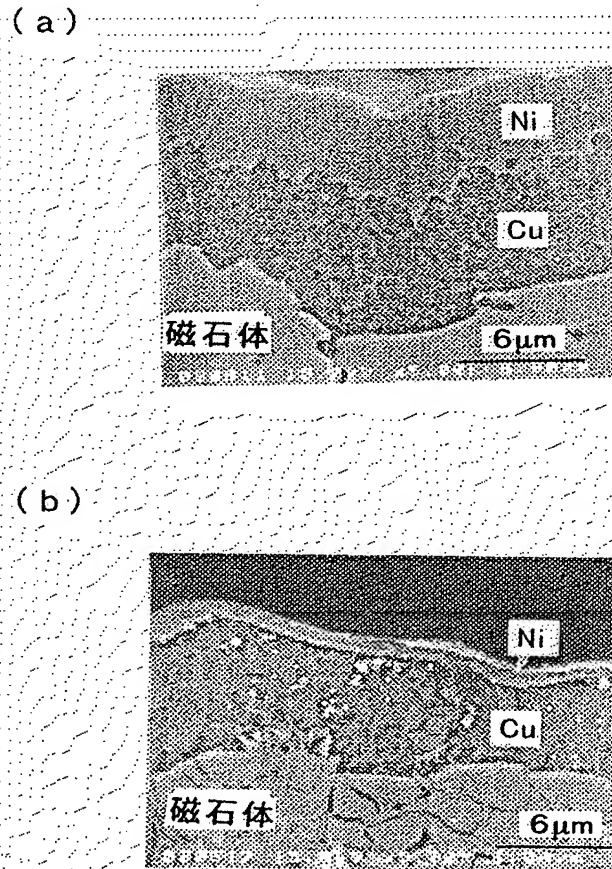
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 密着性に優れ、膜厚の均一な電解銅めっき膜を被覆できるとともにシアンを含有しない（環境に優しい）電解銅めっき液、及びそれを用いためっき方法を提供する。

【解決手段】 硫酸銅を20～150g/リットル及びエチレンジアミン四酢酸を30～250g/リットル含有し、pH=10.0超13.5以下に調整された電解銅めっき液により被めっき体の表面に電解銅めっき膜を被覆することを特徴とするめっき方法。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 6 5 8 2 1
受付番号	5 0 1 0 0 3 3 2 0 8 4
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 3 年 3 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成13年 3月 9日

次頁無

特願 2 0 0 1 - 0 6 5 8 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 8 月 1 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号
氏 名	日立金属株式会社